

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 910 701 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**11.10.2000 Patentblatt 2000/41**

(51) Int Cl.7: **D21H 23/14**  
// D21H17/68, D21H17/56,  
D21H17/37, D21H17/45,  
D21H17/29

(21) Anmeldenummer: **97930506.7**

(22) Anmeldetag: **07.07.1997**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP97/03574**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 98/01623 (15.01.1998 Gazette 1998/02)**

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PAPIER UND KARTON**

PROCESS FOR PRODUCING PAPER AND CARDBOARD

PROCEDE DE FABRICATION DE PAPIER ET DE CARTON

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE ES FI FR GB IT LI NL SE**

(30) Priorität: **09.07.1996 DE 19627553**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**28.04.1999 Patentblatt 1999/17**

(73) Patentinhaber: **BASF AKTIENGESSELLSCHAFT**  
**67056 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder:  
• **DYLICK-BREZINGER, Rainer**  
**D-69469 Weinheim (DE)**  
• **MEIXNER, Hubert**  
**D-67069 Ludwigshafen (DE)**

- **LINHART, Friedrich**  
**D-69123 Heidelberg (DE)**
- **MÖNCH, Dietmar**  
**D-69469 Weinheim (DE)**
- **GERBER, Klaus-Dieter**  
**D-67069 Ludwigshafen (DE)**
- **DIRKS, Bernd**  
**D-67258 He heim (DE)**
- **BAUMANN, Peter**  
**D-67459 Böhl-Iggelheim (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 223 223** **EP-A- 0 235 893**  
**EP-A- 0 335 575**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**EP 0 910 701 B1**

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Papier und Karton durch Entwässern von Pulpen, unter Blattbildung und Trocknen der Blätter wobei die Pulpen nacheinander mit zwei verschiedenen wasserlöslichen, kationischen Polymeren versetzt, dann mindestens einer Scherstufe unterworfen und anschließend durch Zugabe von Bentonit, kolloidaler Kieselsäure oder Clay geflockt werden.

[0002] Das eingangs beschriebene Verfahren ist aus der EP-A-0 335 575 bekannt. Bei diesem Verfahren wird die Pulpe zunächst mit einem niedrigmolekularen, wasserlöslichen, kationischen Polymeren und anschließend mit einem hochmolekularen, wasserlöslichen kationischen Polymeren versetzt. Die niedrigmolekularen wasserlöslichen kationischen Polymeren haben eine Molmasse unterhalb von 500 000. Geeignete niedrigmolekulare kationische Polymerisate sind beispielsweise Polyethylenimine, Polyamine, Polycyandiamid, Formaldehydkondensate und Polymerisate von Diallyldimethylammoniumchlorid, Dialkylaminoalkyl(meth)acrylaten und Dialkylaminoalkyl(meth)acrylamiden. Die in Betracht kommenden hochmolekularen kationischen Polymeren haben Molmassen von mehr als 500 000. Bei diesen Polymeren handelt es sich um die üblicherweise bei der Papierherstellung eingesetzten hochmolekularen Retentionsmittel wie kationische Polyacrylamide. Nach dem Zusatz der kationischen Polymeren wird die geflockte Fasersuspension einer Scherstufe unterworfen, z.B. in einem Pulper, Refiner, Sieb oder Sichter, wobei die im Papierstoff enthaltenen sogenannten harten Riesenflocken zerstört werden. Man gibt dann Bentonit, Kolloidale Kieselsäure oder Clay zu, wodurch die zerstörten Flockenbestandteile adsorptiv zu einer "weichen" Mikroflocke gesammelt werden. Danach erfolgt erst die Entwässerung der Pulpe unter Blattbildung auf einem Sieb und das Trocknen der Blätter.

[0003] Aus der EP-A-0 235 893 ist ein Verfahren zur Herstellung von Papier und Karton bekannt, wobei man zu einer wäßrigen Fasersuspension zunächst ein im wesentlichen lineares synthetisches kationisches Polymer mit einer Molmasse von mehr als 500 000 in einer Menge von mehr als 0,03 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht der Suspension, zugibt, die Mischung dann in einem Scherfeld unter Bildung von Mikroflocken schert, danach 0,03 bis 0,5 Gew.-% Bentonit dosiert und die so erhaltene Pulpe entwässert.

[0004] Aus der EP-A-0 223 223 ist ein Verfahren zur Herstellung von Papier und Karton durch Entwässern eines Papierstoffs bekannt, wobei man zu einem Papierstoff mit einer Stoffkonzentration von 2,5 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf trockenen Papierstoff,

(a) 0,1 bis 2 Gew.-% eines aktivierten Bentonits zusetzt, danach die Papierstoffkonzentration durch Verdünnen mit Wasser auf 0,3 bis 2 Gew.-% einstellt, dann

(b) 0,01 bis 0,1 Gew.-% eines kationischen Polyelektrolyten mit einer Ladungsdichte von mindestens 4 mVal pro g Polyelektrolyt zufügt, danach zur Mischung

(c) ein hochmolekulares Polymerisat auf Basis von Acrylamid oder Methacrylamid zudosiert und die so erhaltene Pulpe nach dem Durchmischen entwässert.

[0005] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Entwässerungsgeschwindigkeit und damit die Produktionsgeschwindigkeit bei der Papierherstellung noch weiter zu erhöhen.

[0006] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung von Papier und Karton durch Entwässern von Pulpen, unter Blattbildung und Trocknen der Blätter, wobei die Pulpen nacheinander mit zwei verschiedenen wasserlöslichen, kationischen Polymeren versetzt, dann mindestens einer Scherstufe unterworfen und anschließend durch Zugabe von Bentonit, kolloidaler Kieselsäure oder Clay geflockt werden, wenn man als wasserlösliche kationische Polymere zunächst

a) Polyethylenimine einer Molmasse  $M_w$  von mehr als 500 000 oder Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate mit einer Molmasse  $M_w$  von 5000 bis 3 Millionen und danach

b) kationische Polyacrylamide, kationische Stärke oder Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate einsetzt, wobei die Molmassen  $M_w$  der Polymerisate jeweils mindestens 4 Mio. betragen.

[0007] Unerwarteterweise führt der Einsatz von Polyethylenimininen mit einer Molmasse  $M_w$  von mehr als 500 000 oder von Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisaten einer Molmasse  $M_w$  von 5000 bis 3 Mio. als kationische Polymerisate der Gruppe a), die zuerst zum Papierstoff zugesetzt wird, gegenüber dem Stand der Technik, gemäß dem man Polyethylenimine mit einer Molmasse von weniger als 500 000 einsetzt, zu einer Erhöhung der Entwässerungsgeschwindigkeit.

[0008] Erfindungsgemäß kommen als Polymerisate der Gruppe a) Polyethylenimine mit einer Molmasse  $M_w$  von mehr als 500 000, vorzugsweise mehr als 700 000 in Betracht. Die Polymeren können in Form der freien Basen oder

als Salze mit organischen oder anorganischen Säuren bei der Papierherstellung eingesetzt werden. Polyethylenimine einer so hohen Molmasse werden nach bekannten Verfahren durch Polymerisieren von Ethylenimin in wäßriger Lösung in Gegenwart von sauren Katalysatoren hergestellt. Produkte dieser Art sind im Handel erhältlich. Sie haben üblicherweise eine breite Molmassenverteilung. Besonders wirksam sind solche Polyethylenimine, die durch Ultrafiltration der in Betracht kommenden Polyethylenimine als Retentat erhältlich sind. Bei der Ultrafiltration an Membranen mit Ausschlußgrenzen von mindestens 500 000 trennt man beispielsweise 5 bis 40 Gew.-% des eingesetzten Polyethylenimins als Permeat ab.

**[0009]** Weitere geeignete Polymere der Gruppe a) sind Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate einer Molmasse  $M_w$  von 5000 bis 3 Mio. Polymerisate dieser Art sind dadurch erhältlich, daß man N-Vinylformamid gegebenenfalls in Gegenwart von anderen damit copolymerisierbaren Monomeren polymerisiert und die Polymeren anschließend partiell oder vollständig hydrolysiert, indem man aus den einpolymerisierten Vinylformamideinheiten die Formylgruppe unter Bildung von Vinylamineinheiten abspaltet. Partiiell hydrolysierte Homopolymerisate von N-Vinylformamid sind beispielsweise aus der EP-B-0 071 050 bekannt. Die darin beschriebenen partiell hydrolysierten Homopolymerisate von N-Vinylformamid enthalten Vinylamin- und N-Vinylformamid-Einheiten in einpolymerisierter Form. Außer den in der genannten Literaturstelle beschriebenen partiell hydrolysierten Poly-N-Vinylformamiden kommen erfindungsgemäß als Komponente a) solche Polymerisate in Betracht, bei denen der Hydrolysegrad bis zu 100 % beträgt.

**[0010]** Weitere geeignete Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate der Komponente a) sind die aus der EP-B-0 216 387 bekannten hydrolysierten Copolymerisate von N-Vinylformamid. Sie sind dadurch erhältlich, daß man beispielsweise N-Vinylformamid mit anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren copolymerisiert und die Copolymerisate anschließend partiell oder vollständig hydrolysiert. Die Hydrolyse erfolgt in Gegenwart von Säuren, Basen oder auch enzymatisch. Aus den einpolymerisierten N-Vinylformamid-Einheiten entstehen bei der Hydrolyse durch Abspaltung von Formylgruppen Vinylamin-Einheiten. Geeignete Comonomere sind beispielsweise Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat,  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkylvinylether, monoethylenisch ungesättigte  $C_3$ - bis  $C_8$ -Carbonsäuren, deren Ester, Nitrile, Amide und soweit zugänglich auch die Anhydride, N-Vinylharnstoff, N-Vinylimidazole und N-Vinylimidazoline. Sofern die Copolymerisate Carbonsäuren einpolymerisiert enthalten, entstehen nach der Hydrolyse der N-Vinylformamidgruppen amphotere Copolymerisate, deren Gehalt an Vinylamineinheiten größer ist als an einpolymerisierten Einheiten ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, so daß diese Copolymerisate eine kationische Überschußladung tragen.

**[0011]** Beispiele für ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Dimethylacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Vinyllessigsäure, Allylessigsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Citraconsäure und Itaconsäure sowie jeweils deren Ester, Anhydride, Amide und Nitrile. Bevorzugt eingesetzte Anhydride sind beispielsweise Maleinsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid und Itaconsäureanhydrid.

**[0012]** Als Comonomere für die Copolymerisation mit N-Vinylformamid eignen sich Ester, die sich vorzugsweise von Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen ableiten wie Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Isobutylacrylat, Hexylacrylat oder Glykole oder Polyalkylenglykole, wobei jeweils nur eine OH-Gruppe der Glykole oder Polyglykole mit einer monoethylenisch ungesättigten Carbonsäure verestert ist, z.B. Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxybutylacrylat und Hydroxybutylmethacrylat. Als Comonomere eignen sich außerdem Ester ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren mit Aminoalkoholen, z.B. Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylat und Dimethylaminopropylmethacrylat. Als Amide kommen vorzugsweise Acrylamid und Methacrylamid in Betracht. Die basischen Acrylate können in Form der freien Basen, der Salze mit Mineralsäuren oder Carbonsäuren oder auch in quaternärer Form bei der Copolymerisation mit N-Vinylformamid eingesetzt werden. Außerdem eignen sich als Comonomere Acrylnitril, Methacrylnitril, N-Vinylimidazol sowie substituierte N-Vinylimidazole wie N-Vinyl-2-methylimidazol und N-Vinyl-2-ethylimidazol, N-Vinylimidazolin und substituierte N-Vinylimidazoline wie N-Vinyl-2-methylimidazolin. Außerdem kommen als Comonomere Sulfogruppen enthaltende Monomere wie Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure und Acrylsäure-3-sulfopropylester als andere monoethylenisch ungesättigte Monomere in Betracht. Die Säuregruppen enthaltenden Monomeren können in Form der freien Säuren oder auch als Alkali- oder Ammoniumsalze bei der Copolymerisation mit N-Vinylformamid eingesetzt werden.

**[0013]** Um niedrigmolekulare Polymerisate herzustellen, führt man die Polymerisation zweckmäßigerweise in Gegenwart von Reglern durch. Geeignete Regler sind beispielsweise Schwefel in gebundener Form enthaltende organische Verbindungen. Hierzu gehören beispielsweise Mercaptoverbindungen wie Mercaptoethanol, Mercaptopropanol, Mercaptobutanol, Mercaptoessigsäure, Mercaptopropionsäure, Butylmercaptan und Dodecylmercaptan. Als Regler eignen sich außerdem Allylverbindungen wie Allylalkohol, Aldehyde wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd und Isobutyraldehyd, Ameisensäure, Ammoniumformiat, Propionsäure, Hydrazinsulfat und Butenole. Falls die Polymerisation in Gegenwart von Reglern durchgeführt wird, setzt man vorzugsweise 0,05 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die bei der Polymerisation verwendeten Monomeren ein.

**[0014]** Die Polymerisation der Monomeren erfolgt üblicherweise in einer Inertgasatmosphäre unter Ausschluß von Luftsauerstoff. Während der Polymerisation wird im allgemeinen für eine gute Durchmischung der Reaktionsteilnehmer

gesorgt. Bei kleineren Ansätzen, bei denen eine sichere Abführung der Polymerisationswärme gewährleistet ist, kann man die Monomeren diskontinuierlich copolymerisieren, indem man das Reaktionsgemisch auf die Polymerisationstemperatur erhitzt und dann die Reaktion ablaufen läßt. Diese Temperaturen liegen beispielsweise in dem Bereich von 40 bis 180°C, wobei unter Normaldruck, vermindertem oder auch erhöhtem Druck gearbeitet werden kann. Polymerisate mit einem hohen Molekulargewicht erhält man, wenn man die Polymerisation in Wasser durchführt. Dies kann beispielsweise für die Herstellung wasserlöslicher Polymerisate in wäßriger Lösung, als Wasser-in-Öl-Emulsion oder nach dem Verfahren der umgekehrten Suspensionspolymerisation erfolgen. Um eine Hydrolyse von N-Vinylformamid während der Polymerisation in wäßriger Lösung zu vermeiden, führt man die Polymerisation vorzugsweise in einem pH-Wertbereich von 4 bis 9, insbesondere 5 bis 8 durch. In vielen Fällen empfiehlt es sich, zusätzlich noch in Gegenwart von Puffern zu arbeiten, z.B. verwendet man primäres oder sekundäres Natriumphosphat als Puffer.

**[0015]** Die Homo- und Copolymerisate von N-Vinylformamid werden in einer zweiten Stufe in einer polymeranalogen Reaktion einer Hydrolyse mit Säuren, Basen oder Enzymen unterworfen. Geeignete Säuren sind beispielsweise Mineralsäuren wie Halogenwasserstoff (gasförmig oder in wäßriger Lösung), Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure und organische Säuren wie C<sub>1</sub>- bis C<sub>5</sub>-Carbonsäuren, z. B. Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure oder die aliphatischen oder aromatischen Sulfonsäuren wie Methansulfonsäure, Benzolsulfonsäure oder Toluolsulfonsäure. Vorzugsweise verwendet man zur Hydrolyse Salzsäure oder Schwefelsäure. Bei der Hydrolyse mit Säuren beträgt der pH-Wert 0 bis 5. Pro Formylgruppenäquivalent im Polymerisat benötigt man beispielsweise 0,05 bis 1,5 Äquivalente einer Säure, vorzugsweise 0,4 bis 1,2.

**[0016]** Bei der Hydrolyse mit Basen können Metallhydroxide von Metallen der ersten und zweiten Hauptgruppe des Periodensystems verwendet werden, beispielsweise eignen sich Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid, Strontiumhydroxid und Bariumhydroxid. Ebenso können aber auch Ammoniak und Alkylderivate des Ammoniaks verwendet werden, z.B. Alkyl- oder Arylamine wie Triethylamin, Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Morpholin oder Anilin. Bei der Hydrolyse mit Basen beträgt der pH-Wert 8 bis 14. Die Basen können in festem, flüssigem oder gegebenenfalls auch in gasförmigem Zustand verdünnt oder unverdünnt eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendet man als Basen für die Hydrolyse Ammoniak, Natronlauge oder Kalilauge. Die Hydrolyse im alkalischen und im sauren pH-Bereich erfolgt meistens bei Temperaturen von beispielsweise 30 bis 170, vorzugsweise 50 bis 120°C. Sie ist nach etwa 2 bis 8, vorzugsweise 3 bis 5 Stunden beendet. Nach der Hydrolyse wird das Reaktionsgemisch vorzugsweise neutralisiert, so daß der pH-Wert der hydrolysierten Polymerlösung 2 bis 8, vorzugsweise 3 bis 7 beträgt. Die Neutralisation ist insbesondere dann erforderlich, wenn ein Fortschreiten der Hydrolyse vermieden oder verzögert werden soll.

**[0017]** Bei der Hydrolyse von Copolymerisaten des N-Vinylformamids tritt gegebenenfalls eine weitere Modifizierung der Polymerisate dadurch ein, daß die einpolymerisierten Comonomeren ebenfalls hydrolysiert werden. So entstehen beispielsweise aus einpolymerisierten Einheiten von Vinylestern Vinylalkohol-Einheiten. In Abhängigkeit von den Hydrolysebedingungen können die einpolymerisierten Vinylester vollständig oder partiell hydrolysiert sein. Bei einer partiellen Hydrolyse von Vinylacetat-Einheiten einpolymerisiert enthaltenden Copolymerisaten des N-Vinylformamids enthält das hydrolysierte Copolymerisat neben unveränderten Vinylacetat-Einheiten Vinylalkohol-Einheiten sowie Vinylamin- und N-Vinylformamid-Einheiten. Aus Einheiten monoethylenisch ungesättigter Carbonsäureanhydride entstehen bei der Hydrolyse Carbonsäure-Einheiten. Einpolymerisierte monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren werden bei der Hydrolyse chemisch nicht verändert. Dagegen verseifen Ester- und Amid-Einheiten zu Carbonsäure-Einheiten. Aus einpolymerisierten monoethylenisch ungesättigten Nitrilen entstehen Einheiten von Amiden oder Carbonsäuren. Aus einpolymerisiertem N-Vinylharnstoff können ebenfalls Vinylamin-Einheiten gebildet werden. Der Hydrolysegrad der einpolymerisierten Comonomeren kann analytisch leicht bestimmt werden.

**[0018]** Als Vinylamin-Einheiten enthaltende Polymerisate der Komponente a) verwendet man vorzugsweise Polymerisate, die

1) Vinylamin-Einheiten und

2) N-Vinylformamid-, Vinylformiat-, Vinylacetat-, Vinylpropionat-, Vinylalkohol- und/oder N-Vinylharnstoff-Einheiten

einpolymerisiert enthalten. Vorzugsweise einzusetzende Polymerisate enthalten

1) 10 bis 100, vorzugsweise 20 bis 100 mol-% Vinylamin-Einheiten und

2) 0 bis 90, vorzugsweise 0 bis 80 mol-% N-Vinylformamid-Einheiten.

**[0019]** Bei diesen Copolymerisaten handelt es sich entweder um partiell oder vollständig hydrolysierte Homopolymerisate des N-Vinylformamids. Hydrolysierte Copolymerisate von N-Vinylformamid enthalten beispielsweise

10 bis 90, vorzugsweise 20 bis 70 mol-% Vinylamin-Einheiten und

10 bis 90, vorzugsweise 30 bis 80 mol-% an anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren.

**[0020]** Die Vinylamin-Einheiten enthaltenden Polymerisate haben eine Molmasse  $M_w$  von 5000 bis 3 Mio., vorzugsweise von 20 000 bis 2 Mio. Die partiell oder vollständig hydrolysierten Polymerisate des N-Vinylformamids haben eine Ladungsdichte von 4 bis 18, vorzugsweise 8 bis 18 meq/g (bestimmt bei pH 7). Die Polymeren der Gruppe a) werden in Mengen von 0,01 bis 0,8 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 0,5 Gew.-% bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt.

**[0021]** Polymere der Gruppe b) sind beispielsweise kationische Polyacrylamide mit Molmassen  $M_w$  von mindestens 4 Mio. Polymerisate dieser Art werden in der zum Stand der Technik genannten EP-A-335 575 beschrieben. Sie sind im Handel erhältlich. Die hochmolekularen kationischen Polyacrylamide werden durch Polymerisieren von Acrylamid mit kationischen Monomeren hergestellt. Geeignete kationische Monomere sind beispielsweise die Ester von ethylenisch ungesättigten  $C_3$ - bis  $C_5$ -Carbonsäuren mit Aminoalkoholen, wie Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat und Di-n-propylaminoethylacrylat. Weitere geeignete kationische Monomere, die mit Acrylamid copolymerisiert werden können, sind N-Vinylimidazol, N-Vinylimidazolin und basische Acrylamide wie Dimethylaminoethylacrylamid. Die basischen Monomeren können in Form der freien Basen, als Salze oder in quaternisierter Form bei der Copolymerisation eingesetzt werden. Die kationischen Polyacrylamide enthalten beispielsweise 5 bis 40, vorzugsweise 10 bis 40 an kationischen Monomeren in einpolymerisierter Form. Die Molmassen  $M_w$  der kationischen Polyacrylamide betragen mindestens 4000000 und liegen in den meisten Fällen oberhalb von 5000000, z.B. in dem Bereich von 5000000 bis 15000000.

**[0022]** Weitere geeignete kationische Polymere der Gruppe b) sind Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate, die Molmassen von mindestens 4000000 haben. Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate wurden bereits oben beschrieben. Die hier als Komponente b) in Betracht kommenden Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisate unterscheiden sich von denen der Gruppe a) dadurch, daß sie eine höhere Molmasse haben. Bei diesen Polymerisaten handelt es sich vorzugsweise um vollständig oder partiell hydrolysierte Homopolymerisate des N-Vinylformamids. Außerdem eignen sich hydrolysierte Copolymerisate des N-Vinylformamids mit Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Acrylsäure, Methacrylsäure, N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylcaprolactam. Copolymerisate aus N-Vinylformamid und ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren sind nach der Hydrolyse amphoter, weisen jedoch immer einen Überschuß an kationischer Ladung auf. Die Polymerisate enthalten vorzugsweise bis höchstens 40 Gew.-% Vinylamineinheiten einpolymerisiert. Besonders bevorzugt werden solche Polymerisate eingesetzt, die 10 bis 35 Gew.-% Vinylamineinheiten enthalten. Die Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisate der Gruppe b) haben vorzugsweise eine Ladungsdichte bei pH 7 von beispielsweise 0,5 bis 7 Milliäquivalente pro Gramm. Sie werden dem Papierstoff in Mengen von 0,005 bis 0,5, vorzugsweise 0,01 bis 0,2 Gew.-% zugesetzt.

**[0023]** Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können sämtliche Papierqualitäten und Karton hergestellt werden, beispielsweise Papiere für den Zeitungsdruck, sogenannte mittelfeine Schreib- und Druckpapiere, Naturtiefdruckpapiere und auch leichtgewichtige Streichrohpapiere. Man kann beispielsweise Holzschliff, thermomechanischen Stoff (TMP), chemo-thermomechanischen Stoff (CTMP), Druckschliff (PGW) sowie Sulfit- und Sulfatzellstoff einsetzen. Als Rohstoffe für die Herstellung der Pulpe kommen auch Zellstoff und Holzstoff in Betracht. Diese Stoffe werden vor allem in den sogenannten integrierten Fabriken in mehr oder weniger feuchter Form direkt ohne vorherige Eindickung bzw. Trocknung weiter zu Papier verarbeitet. Aufgrund der nicht vollständig daraus entfernten Verunreinigungen enthalten diese Fasermaterialien noch Stoffe, die den üblichen Papierherstellprozeß stark stören. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können jedoch auch Störstoffe enthaltende Pulpen ohne weiteres verarbeitet werden.

**[0024]** Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können sowohl füllstofffreie als auch füllstoffhaltige Papier hergestellt werden. Der Füllstoffgehalt in Papier kann bis zu maximal 40 Gew.-% betragen und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 5 bis 25 Gew.-%. Geeignete Füllstoffe sind beispielsweise Clay, Kaolin, native und präzipitierte Kreide, Titandioxid, Talkum, Kalziumsulfat, Bariumsulfat, Aluminiumoxid, Satinweiß oder Mischungen der genannten Füllstoffe.

**[0025]** Die Stoffdichte der Pulpe beträgt beispielsweise 0,1 bis 15 Gew.-%. Man gibt zunächst mindestens ein kationisches Polymer der Gruppe a) zur Faserstoffaufschlammung und setzt danach mindestens ein kationisches Polymer der Gruppe b) zu. Dieser Zusatz bewirkt eine starke Flockung des Papierstoffs. In mindestens einer anschließenden Scherstufe, die z. B. in einem oder mehreren Reinigungs-, Misch- und Pumpstufen bzw. einem Pulper, Sieb oder auch in einem Refiner oder Sieb bestehen können, durch die der vorgeflockte Papierstoff durchgeleitet wird, werden die in dem geflockten System vorliegenden sogenannten "harten Riesenflocken" zerstört. Im Anschluß an die Scherstufe setzt man Bentonit, kolloidale Kieselsäure oder Clay zu, wodurch sogenannte weiche Mikrofloken gebildet werden. Die Mengen an Bentonit, kolloidaler Kieselsäure bzw. Clay betragen 0,01 bis 2, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff. Bentonit ist ein Aluminiumschichtsilikat auf Basis Montmorillonit, der in der Natur vorkommt. Er wird meistens nach einem Ersatz der Kalziumionen durch Natriumionen eingesetzt. Beispielsweise behandelt man Bentonit in wäßriger Aufschlammung mit Natronlauge. Er wird dadurch voll in Wasser quellbar und bildet

hochviskose tixotrope Gelstrukturen. Der Plättchendurchmesser des Bentonits beträgt beispielsweise 1 bis 2  $\mu\text{m}$ , die Plättchendicke ca. 1 nm (10 Å). Je nach Typ und Aktivierung hat der Bentonit eine spezifische Oberfläche von 60 bis 800  $\text{m}^2/\text{g}$ . Aufgrund der großen inneren Oberfläche und der nach außenhin negativen Überschußladungen an der Oberfläche kann man solche anorganischen Polyanionen für adsorptive Sammeleffekte von kationisch umgeladenen und einer Scherbehandlung unterworfenen Papierstoffen verwenden. Man erreicht dadurch eine optimale Flockung im Papierstoff. Mit den erfindungsgemäß verwendeten kationischen Monomeren der Gruppen a) und b) erhält man überraschenderweise gegenüber dem Stand der Technik eine weitere Verbesserung der Entwässerungsgeschwindigkeit von Papierstoffen, insbesondere von solchen Papierstoffen, die Störstoffe enthalten, wie beispielsweise Huminsäuren, Holzextrakt oder Ligninsulfonate.

**[0026]** Die Prozentangaben in den Beispielen bedeuten Gewichtsprozent, sofern aus dem Zusammenhang nichts anderes hervorgeht. Die Molmassen  $M_w$  wurden nach der statischen Lichtstreuungsmethode bestimmt. Die Herstellung von Papierblättern erfolgt in einem Rapid-Köthen-Blattbildner. Die optische Durchlässigkeit des Siebwassers wurde mit einem Dr. Lange-Spektrometer bei 588 nm bestimmt. Die Entwässerungszeiten, die in den Beispielen angegeben sind, wurden für jeweils 500 ml Filtrat im Schopper-Riegler-Testgerät ermittelt.

#### Beispiele

**[0027]** Folgende Polymere wurden verwendet

Tabelle 1

Polymer Nr.	Zusammensetzung	Molmasse $M_w$	Ladungsdichte bei pH7 [meq/g]
Polymer 1	Polyethylenimin	1 Million	15
Polymer 2	Polyethylenimin	1 Million	11
Polymer 3	Polyvinylamin	300000	16,5
Polymer 4	Polyvinylamin	300000	6
Polymer 5	handelsübliches Polymin® SK 1)	- - -	6,5
Polymer 6	Copolymerisat aus 70 Gew.-% Acrylamid und 30 Gew.-% Dimethylaminoethylacrylat mit $\text{CH}_3\text{Cl}$ quatemisiert	5 Millionen	1,7

1) modifiziertes Polyethylenimin

#### Beispiel 1

**[0028]** Aus 40 % TMP (thermomechanischer Stoff), 40 % gebleichtem Kiefernulfat mit einem Mahlgrad von 40 Grad SR (Schopper-Riegler) und 20 % gestrichenem Ausschuß (Streichereiabfall) wurde eine Pulpe mit einer Stoffdichte von 5,9 g/l hergestellt. Der pH-Wert der Pulpe betrug 7,6. Der Papierstoff wurde in mehrere Proben geteilt, die gemäß den Beispielen a) bis d) mit den in Tabelle 2 angegebenen Polymeren versetzt wurden. Nach Zugabe der Polymeren 2 bis 5 zum Papierstoff wurde die Mischung gerührt und anschließend mit den in Tabelle 2 ebenfalls angegebenen Mengen an kationischem Polymer 6 versetzt. Danach wurde die Pulpe jeweils 1 min durch Rühren mit einer Drehzahl von 1500 Umdrehungen/min geschert. Anschließend setzte man 0,2 %, bezogen auf trockenen Papierstoff, an Bentonit zu und bestimmte von jeder Probe die Entwässerungszeit für jeweils 500 ml Filtrat im Schopper-Riegler-Testgerät sowie die optische Durchlässigkeit des Siebwassers. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

**[0029]** Zum Vergleich wurde der Papierstoff in Abwesenheit von Polymeren (Vergleichsbeispiel 1.1) sowie in Gegenwart von Polymer 6 und Bentonit (Vergleichsbeispiel 1.2) und nach der Lehre der EP-A-0 335 575 in Gegenwart von Polymer 5 geprüft (Vergleichsbeispiel 1.3). Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

Bsp.	Zusatz von kationischem Polymer des Typs				Scherstufe nach Polymer- zusatz	Bentonit [%]	Entwässerungszeit [sec]	optische Durchlässigkeit [%]
	(a) in [%]		(b) in [%]					
1a)	Polymer 1	0,025		Polymer 6	0,025	0,2	22	86
1b)	Polymer 2	0,025		Polymer 6	0,025	0,2	29	84
1c)	Polymer 3	0,025		Polymer 6	0,025	0,2	26	88
1d)	Polymer 4	0,025		Polymer 6	0,025	0,2	31	85
Vgl. Bsp.								
1.1	-	-		-		-	61	29
1.2	-	-		Polymer 6	0,025	0,2	47	67
1.3	Polymer 5	0,025		Polymer 6	0,025	0,2	36	80

## Beispiel 2

**[0030]** Aus 100 Teilen unbedrucktem Zeitungspapier mit einem Füllstoffgehalt von ca. 10 % und von 10 Teilen Chitnaclay (Type X1 der Firma ECC) wurde eine Pulpe mit einer Stoffdichte von 6,1 g/l und einem Mahlgrad von 50° SR hergestellt. Der pH-Wert der Pulpe betrug 7,6. Der Papierstoff wurde in mehrere Proben geteilt und unter den in Tabelle 3 angegebenen Bedingungen in einem Schopper-Riegler-Testgerät entwässert. Zunächst dosierte man jeweils die Polymeren a) und danach die Polymeren (b). Der Papierstoff wurde dann einer Scherstufe unterworfen, indem man ihn 1 min bei 1500 Umdrehungen/ min rührte. Danach dosierte man den Bentonit und bestimmte die Entwässerungszeit sowie optische Durchlässigkeit. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 angegeben.

**[0031]** Zum Vergleich wurde eine Probe des oben beschriebenen Papierstoffs ohne jeglichen Zusatz entwässert (Vergleichsbeispiel 2.1). In den Vergleichsbeispielen 2.2 und 2.3 wurde der Papierstoff nach Zugabe der Polymeren in der Reihenfolge Polymer Typ a) und danach Polymer Typ b) eine Minute bei 1500 Umdrehungen/min geschert, danach mit Bentonit versetzt und im Schopper-Riegler-Testgerät entwässert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3

Bsp.	Zusatz von jeweils 0,025 % kationischem Polymer des Typs		Scherstufe nach Polymerzusatz	Bentonit	Entwässerungszeit	Optische Durchlässigkeit
	(a)	(b)				
2a)	Polymer 1	Polymer 6	+	0,2	29	80
2b)	Polymer 2	"	+	0,2	28	82
2c)	Polymer 3	"	+	0,2	29	78
2d)	Polymer 4	"	+	0,2	25	83
Vgl.Bsp.						
2.1	-	-		-	95	33
2.2	-	Polymer 6	+	0,2	48	55
2.3	Polymer 5	"	+	0,2	32	79

## Beispiel 3

**[0032]** Aus 100 Teilen bedrucktem Zeitungspapier wurde eine Pulpe mit einer Stoffdichte von 6 g/l und einem Mahlgrad von 50° SR hergestellt. Der pH-Wert der Pulpe betrug 7,6. Die Pulpe wurde in mehrere Proben aufgeteilt. Bei den Beispielen gemäß Erfindung wurde zunächst das kationische Polymer des Typs a) und danach das kationische Polymer gemäß b) dosiert. Die Pulpen wurden dann jeweils 1 min mit einem Rührer einer Drehzahl von 1500 Umdrehungen/min gerührt. Anschließend setzte man 0,2 % Bentonit, bezogen auf trockenen Papierstoff zu und bestimmte die Entwässerungszeit in einem Schopper-Riegler-Testgerät. Die optische Durchlässigkeit des Siebwassers wurde ebenfalls ermittelt.

**[0033]** Im Vergleichsbeispiel 3.1 wurde die Entwässerungszeit und die optische Durchlässigkeit des Siebwassers der Pulpe ohne jeden weiteren Zusatz bestimmt. Bei dem Vergleichsbeispiel 3.2 wurde die Pulpe nach Zusatz von Polymer 6 einer Scherstufe unterworfen, dann mit Bentonit versetzt und entwässert. Im Vergleichsbeispiel 3.3 erfolgte der Zusatz der dort angegebenen Polymeren wie im Beispiel 3a). Nach Scherung der Pulpe gab man Bentonit zu und bestimmte die Entwässerungszeit und optische Durchlässigkeit. Die Ergebnisse, die bei den Beispielen und Vergleichsbeispielen erhalten wurden, sind in Tabelle 4 angegeben.



Tabelle 4

Bsp.	Zusatz von jeweils 0,025 % kationischem Polymer des Typs		Scherstufe nach Polymerzusatz	Bentonit	Entwässerungszeit	Optische Durchlässigkeit
	(a)	(b)		[%]	[sec.]	[%]
3a)	Polymer 1	Polymer 6	+	0,2	58	62
3b)	Polymer 2	"	+	0,2	58	62
3c)	Polymer 3	"	+	0,2	51	67
3d)	Polymer 4	"	+	0,2	59	68
Vgl. Bsp.						
3.1	-	-		-	132	22
3.2	-	Polymer 6	+	0,2	82	51
3.3	Polymer 5	"	+	0,2	63	62

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von Papier und Karton durch Entwässern von Pulpen, unter Blattbildung und Trocknen der Blätter, wobei die Pulpen nacheinander mit zwei verschiedenen wasserlöslichen, kationischen Polymeren versetzt, dann mindestens einer Scherstufe unterworfen und anschließend durch Zugabe von Bentonit, kolloidaler Kieselsäure oder Clay geflockt werden, dadurch gekennzeichnet, daß man als wasserlösliche kationische Polymere zunächst

(a) Polyethylenimine einer Molmasse  $M_w$  von mehr als 500 000 oder Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate einer Molmasse  $M_w$  von 5000 bis 3 Millionen und danach

(b) kationische Polyacrylamide, kationische Stärke oder Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate einsetzt, wobei die Molmassen  $M_w$  der Polymerisate jeweils mindestens 4 Millionen betragen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als wasserlösliche, kationische Polymere

(a) Polyethylenimine mit einer Molmasse von mehr als 700 000 oder Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate mit Molmassen von 20 000 bis 2 Millionen und

(b) kationische Polyacrylamide oder Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate einsetzt, die 10 bis 35 Gew.-% Vinylamineinheiten enthalten, wobei die Molmassen  $M_w$  der Polymerisate mindestens 5 Millionen betragen.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die wasserlöslichen kationischen Polymeren, jeweils auf das Gewicht der trockenen Pulpe bezogen, in Mengen von

(a) 0,001 bis 0,8 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 0,5 Gew.-% und

(b) 0,001 bis 0,8 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 0,2 Gew.-%

einsetzt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als wasserlösliche kationische Polymere (a) partiell oder vollständig hydrolysierte Polymerisate des N-Vinylformamids mit einer Ladungsdichte von 4 bis 18 meq/g (bestimmt bei pH 7) einsetzt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als wasserlösliche kationische Polymere (a) partiell oder vollständig hydrolysierte Homopolymerisate des N-Vinylformamids mit einer Ladungsdichte von 8 bis 18 meq/g

g (bestimmt bei pH 7) einsetzt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als wasserlösliche, kationische Polymere (b) Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate einsetzt, die höchstens 40 Gew.-% Vinylamineinheiten enthalten und eine Ladungsdichte von 0,5 bis 7 meq/g (bestimmt bei pH 7) haben.

#### Claims

1. A process for the production of paper and cardboard by draining pulps, with sheet formation and drying of the sheets, two different water-soluble, cationic polymers being added in succession to the pulps and the latter then being subjected to at least one shearing stage and then being flocculated by adding bentonite, colloidal silica or clay, wherein first

(a) polyethyleneimines having a molar mass  $M_w$  of more than 500,000 or polymers containing vinylamine units and having a molar mass  $M_w$  of from 5000 to 3 million and then

(b) cationic polyacrylamides, cationic starch or polymers containing vinylamine units, the molar masses  $M_w$  of the polymers each being at least 4 million,

are used as water-soluble cationic polymers.

2. A process as claimed in claim 1, wherein

(a) polyethyleneimines having a molar mass of more than 700,000 or polymers containing vinylamine units and having molar masses of from 20,000 to 2 million and

(b) cationic polyacrylamides or polymers containing from 10 to 35% by weight of vinylamine units, the molar masses  $M_w$  of the polymers being at least 5 million,

are used as water-soluble, cationic polymers.

3. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein the water-soluble cationic polymers are used in amounts of

(a) from 0.001 to 0.8, preferably from 0.01 to 0.5, % by weight and

(b) from 0.001 to 0.8, preferably from 0.01 to 0.2, % by weight,

based in each case on the weight of the dry pulp.

4. A process as claimed in any of claims 1 to 3, wherein partially or completely hydrolyzed polymers of N-vinylformamide having a charge density of from 4 to 18 meq/g (determined at pH 7) are used as water-soluble cationic polymers (a).

5. A process as claimed in claim 4, wherein partially or completely hydrolyzed homopolymers of N-vinylformamide having a charge density of from 8 to 18 meq/g (determined at pH 7) are used as water-soluble cationic polymers (a).

6. A process as claimed in any of claims 1 to 5, wherein polymers which contain not more than 40% by weight of vinylamine units and have a charge density of from 0.5 to 7 meq/g (determined at pH 7) are used as water-soluble, cationic polymers (b).

#### Revendications

1. Procédé de préparation de papier et de carton par déshydratation de pulpes, formation de feuilles et séchage des feuilles, où l'on mélange les pulpes avec deux polymères cationiques hydrosolubles différents, l'un après l'autre, puis on effectue au moins une étape de cisaillement, et ensuite on fait flocculer par ajout de bentonite, d'argile ou d'acide silicique colloïdal, caractérisé en ce que l'on utilise en tant que polymères cationiques hydrosolubles

(a) tout d'abord des polyéthylène-imines de masse molaire  $M_w$  supérieure à 500 000 ou des polymères contenant des motifs vinylamine de masse molaire  $M_w$  de 5 000 à 3 millions, puis

(b) des polyacrylamides cationiques, des amidons cationiques ou des polymères contenant des motifs vinylamine, où les masses molaires  $M_w$  des polymères s'élèvent à chaque fois à au moins 4 millions.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise en tant que polymères cationiques hydrosolubles

(a) des polyéthylène-imines de masse molaire supérieure à 700 000 ou des polymères contenant des motifs vinylamine de masse molaire de 20 000 à 2 millions, et

(b) des polyacrylamides cationiques ou des polymères contenant des motifs vinylamine, contenant de 10 à 35% en poids de motifs vinylamine, où les masses molaires  $M_w$  des polymères s'élèvent à au moins 5 millions.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on utilise les polymères cationiques hydrosolubles, en des quantités de

(a) 0,001 à 0,8% en poids, de préférence 0,01 à 0,5% en poids et

(b) 0,001 à 0,8% en poids, de préférence 0,01 à 0,2% en poids,

à chaque fois par rapport au poids des pulpes sèches.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on utilise en tant que polymères cationiques hydrosolubles (a) des polymères partiellement ou totalement hydrolysés du N-vinylformamide ayant une densité de charge de 4 à 18 meq/g (déterminé à pH 7).

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'on utilise en tant que polymères cationiques hydrosolubles (a) des homopolymères partiellement ou totalement hydrolysés du N-vinylformamide ayant une densité de charge de 8 à 18 meq/g (déterminé à pH 7).

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on utilise en tant que polymères cationiques hydrosolubles (b) des polymères contenant des motifs vinylamine, contenant au plus 40% en poids de motifs vinylamine et ayant une densité de charge de 0,5 à 7 meq/g (déterminé à pH 7).